

DEVELOPER FOR RESIST

Publication number: JP2000258920

Publication date: 2000-09-22

Inventor: NOMOTO SHOGO; SAKAI AKIMITSU; KITAZAWA KOZO

Applicant: KAO CORP

Classification:

- **International:** *H01L21/027; G03F7/32; H01L21/02; G03F7/32; (IPC1-7): G03F7/32; H01L21/027*

- **European:**

Application number: JP19990357683 19991216

Priority number(s): JP19990357683 19991216; JP19990002173 19990107

[Report a data error here](#)

Abstract of JP2000258920

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a developer for a resist so excellent in dissolution selectivity as to promote the solubility of a part to be dissolved and to reduce the solubility of a part not to be dissolved even in the case of a fine resist pattern and capable of attaining development in a shorter time. **SOLUTION:** The developer for a resist is prepared from one or more selected from a basic compound A and an organic compound B having a phenolic hydroxy group and a carboxyl group in one molecule and/or a salt C formed from the basic compound A and the organic compound B. The developer contains the salt C, further contains the basic compound A and/or the organic compound B and further contains an alkylene oxide compound. A resist is developed with the developer.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2000-258920

(P2000-258920A)

(43)公開日 平成12年9月22日 (2000.9.22)

(51)Int.Cl.⁷

G 0 3 F 7/32

H 0 1 L 21/027

識別記号

F I

テマコード(参考)

G 0 3 F 7/32

H 0 1 L 21/30

5 6 9 E

審査請求 未請求 請求項の数 6 OL (全 9 頁)

(21)出願番号 特願平11-357683

(22)出願日 平成11年12月16日 (1999.12.16)

(31)優先権主張番号 特願平11-2173

(32)優先日 平成11年1月7日 (1999.1.7)

(33)優先権主張国 日本 (JP)

(71)出願人 000000918

花王株式会社

東京都中央区日本橋茅場町1丁目14番10号

(72)発明者 野本 昌吾

和歌山市湊1334番地 花王株式会社研究所
内

(72)発明者 酒井 章充

和歌山市湊1334番地 花王株式会社研究所
内

(72)発明者 北澤 宏造

東京都中央区日本橋茅場町1-14-10 花
王株式会社内

(74)代理人 100095832

弁理士 細田 芳徳

(54)【発明の名称】 レジスト用現像液

(57)【要約】

【課題】微細なレジストパターンにおいても、溶解部に
対しては溶解性を促進し非溶解部に対しては溶解性を抑
制する、溶解選択性に優れ、より短い時間で現像しうる
レジスト用現像液を提供すること。

【解決手段】塩基性化合物A及び分子中にフェノール性
水酸基とカルボキシル基とを有する有機化合物Bから選
ばれた1種以上、及び/又は塩基性化合物Aと有機化合
物Bとから形成された塩Cから調製されてなるレジスト
用現像液、塩基性化合物Aと、分子中にフェノール性水
酸基とカルボキシル基とを有する有機化合物Bとから形成
された塩Cを含有してなるレジスト用現像液、さらに
塩基性化合物A及び/又は有機化合物Bを含有してなる
前記レジスト用現像液及びさらにアルキレンオキサイド
化合物を含有してなる前記レジスト用現像液、並びに該
現像液を用いてレジストを現像する現像方法。

【特許請求の範囲】

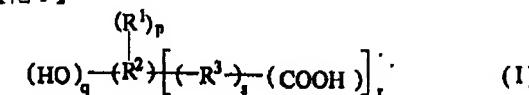
【請求項1】 塩基性化合物A及び分子中にフェノール性水酸基とカルボキシル基とを有する有機化合物Bから選ばれた1種以上、及び／又は塩基性化合物Aと有機化合物Bとから形成された塩Cから調製されてなるレジスト用現像液。

【請求項2】 塩基性化合物Aと、分子中にフェノール性水酸基とカルボキシル基とを有する有機化合物Bとから形成された塩Cを含有してなるレジスト用現像液。

【請求項3】 さらに、塩基性化合物A及び／又は有機化合物Bを含有してなる請求項2記載のレジスト用現像液。

【請求項4】 有機化合物Bが、式(I)：

【化1】



〔式中、R¹は炭素数1～4の直鎖状又は分岐鎖状の飽和又は不飽和炭化水素基であり、R¹の炭化水素基は1個の酸素原子を有していてもよく、R²は炭素数6～14の環状の骨格からなる不飽和炭化水素基であり、R³は炭素数1～4の直鎖状又は分岐鎖状の飽和又は不飽和炭化水素基であり、R³の炭素原子に結合している水素原子は-OH基で置換されていてもよく、q個の-OH基の酸素原子は硫黄原子で置換されていてもよく、r個の-COOH基の酸素原子は硫黄原子で置換されていてもよく、pは0～3の整数、qは1～3の整数、sは0又は1、rは1又は2を示す〕で表されるカルボン酸である請求項1～3いずれか記載のレジスト用現像液。

【請求項5】 さらに、アルキレンオキサイド化合物を含有してなる請求項1～4いずれか記載のレジスト用現像液。

【請求項6】 請求項1～5いずれか記載の現像液を用いてレジストを現像する現像方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、レジスト用現像液に関する。更に詳しくは、アジド化合物系、化学增幅系等のポジ又はネガ型レジストによる画像(パターン)形成の際に好適に使用しうるレジスト用現像液に関する。

【0002】

【従来の技術】 半導体素子や液晶表示素子等の技術分野におけるリソグラフィー技術においては、フォトレジストのより一層の溶解選択性の向上及び形成される微細パターンの均一性の向上が要望されている。本要望に対し、ポジ型、又はネガ型レジストとして、アルカリ可溶ポリマーをベース樹脂としたアジド化合物系、化学增幅系等の高解像度レジストが開発されており、その現像液として4級アンモニウムヒドロキシド等の水溶液が知られている。

【0003】 しかしながら、4級アンモニウムヒドロキシドの水溶液のみを現像液として使用した場合には、レジストパターンの微細化に伴い、レジストに対する溶解選択性が低下し、高解像度が要求される分野での応用に対しては満足しえなくなってきた。

【0004】 そこで、レジストに対する溶解選択性をさらに向上させるため、4級アンモニウムヒドロキシド等の水溶液にアルキレンオキサイド化合物が添加された現像液が提案されているが〔特公平6-38159号公報、特公平5-73228号公報〕、レジストの溶解選択性が満足されるまでには至っていない。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、微細なレジストパターンにおいても、溶解部に対しては溶解性を促進し非溶解部に対しては溶解性を抑制する、溶解選択性に優れ、より短い時間で現像しうるレジスト用現像液を提供することを目的とする。

【0006】

【課題を解決するための手段】 即ち、本発明の要旨は、

(1) 塩基性化合物A及び分子中にフェノール性水酸基とカルボキシル基とを有する有機化合物Bから選ばれた1種以上、及び／又は塩基性化合物Aと有機化合物Bとから形成された塩Cから調製されてなるレジスト用現像液、(2) 塩基性化合物Aと、分子中にフェノール性水酸基とカルボキシル基とを有する有機化合物Bとから形成された塩Cを含有してなるレジスト用現像液、

(3) さらに、塩基性化合物A及び／又は有機化合物Bを含有してなる前記(2)記載のレジスト用現像液、

(4) さらに、アルキレンオキサイド化合物を含有してなる前記(1)～(3)いずれか記載のレジスト用現像液、並びに(5)前記(1)～(4)いずれか記載の現像液を用いてレジストを現像する現像方法に関する。

【0007】

【発明の実施の形態】 本明細書にいう塩基性化合物Aと、分子中にフェノール性水酸基とカルボキシル基とを有する有機化合物B(以下、単に有機化合物Bという)とから形成された塩Cとは、塩基性化合物Aと有機化合物Bとの塩及び／又は該塩から生じた解離物をいう。

【0008】 本発明の現像液に用いられる原料には、例えば、塩基性化合物A及び有機化合物B；塩C；塩基性化合物A、有機化合物B及び塩C；塩基性化合物A及び塩Cが挙げられる。現像液は、例えば、該原料を水に溶解させることにより調製できる。

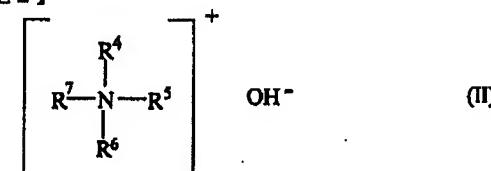
【0009】 現像液は、塩Cを含有するが、さらに塩基性化合物A及び／又は有機化合物Bを含有していてよい。

【0010】 塩基性化合物Aの例としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸ナトリウム、ケイ酸ナトリウム、メタケイ酸ナトリウム、

リン酸三ナトリウム、リン酸水素二ナトリウム、アンモニア等の塩基性無機化合物、エチルアミン、n-ブロピルアミン、n-ブチルアミン、1,3-ジアミノプロパン等の1級アミン；ジエチルアミン、ジ-n-ブロピルアミン、ジ-n-ブチルアミン、4,4'-ジアミノジフェニルアミン等の2級アミン；n,n-ジメチルエチルアミン、n,n-ジエチルメチルアミン、トリエチルアミン等の3級アミン；ビス(ジアルキルアミノ)イミン等のイミン；モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、ジエチルエタノールアミン、ブロパノールアミン等のアルカノールアミン；ホルムアミド、アセトアミド等のアミド；ピロール、ピロリジン、ピロリドン、ピリジン、モルホリン、ピラジン、ピペリジン、オキサゾール、チアゾール等の3～5個の炭素原子を含む環骨格に、窒素原子、酸素原子及び硫黄原子から選ばれたヘテロ原子を1個以上有する塩基性複素環化合物；式(II)：

【0011】

【化2】



【0012】【式中、R⁴、R⁵、R⁶及びR⁷はそれぞれ独立して炭素数1～6のアルキル基、炭素数7～8のアラルキル基、炭素数2～6のアルケニル基、炭素数6～8のアリール基、炭素数1～6のヒドロキシアルキル基又は炭素数2～6のアルコキシアルキル基を示す】で表される4級アンモニウムヒドロキシド等の塩基性有機化合物が挙げられる。これらの塩基性化合物Aは単独で又は2種以上を混合して用いることができる。

【0013】式(II)で表される4級アンモニウムヒドロキシドの具体例としては、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド(以下、TMAHという)、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド、テトラブチルアンモニウムヒドロキシド、トリブチルメチルアンモニウムヒドロキシド、トリメチルヒドロキシエチルアンモニウムヒドロキシド(以下、コリンという)、テトラエタノールアンモニウムヒドロキシド、メチルトリエタノールアンモニウムヒドロキシド等が挙げられる。

【0014】塩基性化合物Aの中では、配線回路の腐食を抑制する観点から、塩基性有機化合物が好ましい。さらに、塩基性化合物Aの中では、溶解選択性の観点から、4級アンモニウムヒドロキシドが好ましく、式(II)中のR⁴～R⁷の各炭素数がそれぞれ1～4であることが好ましく、特に1又は2であることが好ましい。具体的には、TMAHおよびコリンが特に好ましい。

【0015】本明細書にいう現像液の「溶解選択性」と

は、レジストの溶解部に対しては溶解性を促進し、非溶解部に対しては溶解性を抑制する性質をいう。例えば、ポジ型レジストの場合、紫外線、遠紫外線、エキシマレーザ、X線、電子線等を照射した部分が溶解部にあたり、非露光部が非溶解部にあたる。

【0016】また、本明細書にいう有機化合物Bが有するフェノール性水酸基とは、ベンゼン核、ナフタリン核等の縮合環又はビフェニル等の芳香環の炭素原子に-OH基又は-SH基が直接結合したものをいう。

【0017】さらに、有機化合物Bが有するカルボキシル基の酸素原子の一部又は全部が硫黄原子で置換されていてもよい。

【0018】有機化合物Bの例としては、芳香環にカルボキシル基が直接結合している化合物等が挙げられる。該化合物の具体例としては、サリチル酸、m-ヒドロキシ安息香酸、p-ヒドロキシ安息香酸、3-メチルサリチル酸、3-ヒドロキシ-4-メチル安息香酸、2-ヒドロキシ-3-イソプロピル安息香酸、2-ヒドロキシ-3-イソプロピル-6-メチル安息香酸、3,5-ジ

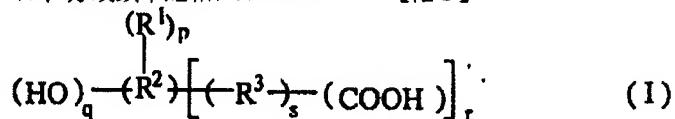
-tert-ブチル-4-ヒドロキシ安息香酸、3-ヒドロキシ-4-メトキシ安息香酸、シリング酸、2,4-ジヒドロキシ安息香酸、3,5-ジヒドロキシ安息香酸、没食子酸、3-アミノサリチル酸、3-アミノ-4-ヒドロキシ安息香酸、4-ヒドロキシ-3-ニトロ安息香酸、2-ヒドロキシ-5-ニトロ安息香酸、4-ヒドロキシ-3,5-ジニトロ安息香酸、3-ヒドロキシ-4-メチル-2-ニトロ安息香酸、5-フルオロサリチル酸、4-クロロサリチル酸、5-ブロモサリチ酸、3,5-ジクロロ-4-ヒドロキシ安息香酸、4-ブロモ-3,5-ジヒドロキシ安息香酸、3,5-ジヨウドサリチル酸、3,5,6-トリクロロサリチル酸、m-ヒドロキシチオ安息香酸、p-ヒドロキシチオ安息香酸等のベンゼン核を有するモノカルボン酸；5-ホルミルサリチル酸、5-ヒドロキシイソフタル酸、2,5-ジヒドロキシテレフタル酸等のベンゼン核を有するジカルボン酸；1-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸、1,4-ジヒドロキシ-2-ナフトエ酸等のナフタリン核を有するモノカルボン酸；パモエ酸等のナフタリン核を有するジカルボン酸；4'-ヒドロキシ-4-ビフェニルカルボン酸等のビフェニルを有するモノカルボン酸等が挙げられる。これらの有機化合物Bは、単独で又は2種以上を混合して用いることができる。

【0019】有機化合物Bの他の例として、芳香環にカルボキシル基が直鎖状又は分岐鎖状の飽和又は不飽和炭化水素基を介して結合している化合物等が挙げられる。該化合物の具体例としては、2-ヒドロキシフェニル酢酸、3-ヒドロキシフェニル酢酸、3-(4-ヒドロキシフェニル)プロピオン酸、2-(4-ヒドロキシフェノキシ)プロピオン酸、(±)-4-ヒドロキシマンデル酸、4-ヒドロキシ-3-メトキシフェニル酢酸、

(土) -3-ヒドロキシ-4-メトキシマンデル酸、D L-3, 4-ジヒドロキシマンデル酸、3, 4-ジヒドロキシフェニル酢酸、2-ヒドロキシケイ皮酸、3-ヒドロキシケイ皮酸、4-ヒドロキシケイ皮酸、3-ヒドロキシ-4-メトキシケイ皮酸、3, 4-ジヒドロキシケイ皮酸、4, 4-ビス(4-ヒドロキシフェニル)吉草酸、p-ヒドロキシフェニルビルビン酸、4-ヒドロキシ-3-ニトロフェニル酢酸、3-フルオロー-4-ヒドロキシフェニル酢酸、3-クロロ-4-ヒドロキシフェニル酢酸、 α -エチル-3-ヒドロキシ-2, 4, 6-トリヨウドヒドロケイ皮酸等のベンゼン核を有するモノカルボン酸；2, 5-ジヒドロキシ-1, 4-ベンゼンジ酢酸等のベンゼン核を有するジカルボン酸等が挙げられる。

【0020】さらに、有機化合物Bとして、ポリカルボン酸、ポリチオカルボン酸、ポリジチオカルボン酸等のカルボキシル基の一部がアルコール又はそのアルキレンオキサイド付加物によりエステル化された化合物；ポリカルボン酸、ポリチオカルボン酸、ポリジチオカルボン酸等のカルボキシル基の一部がアミン又はそのアルキレンオキサイド付加物によりアミド化、イミド化又はエステル化された化合物等が挙げられる。

【0021】アルコール及びそのアルキレンオキサイド付加物としては、直鎖飽和アルコール、分岐鎖飽和アルコール、直鎖不飽和アルコール、分岐鎖不飽和アルコール、



【0027】〔式中、 R^1 は炭素数1～4の直鎖状又は分岐鎖状の飽和又は不飽和炭化水素基であり、 R^1 の炭化水素基は1個の酸素原子を有していてもよく、 R^2 は炭素数6～14の環状の骨格からなる不飽和炭化水素基であり、 R^3 は炭素数1～4の直鎖状、分岐鎖状の飽和又は不飽和炭化水素基であり、 R^3 の炭素原子に結合している水素原子は-OH基で置換されていてもよく、q個の-OH基の酸素原子は硫黄原子で置換されていてもよく、r個の-COOH基の酸素原子は硫黄原子で置換されていてもよく、pは0～3の整数、qは1～3の整数、sは0又は1、rは1又は2を示す〕で表されるカルボン酸を使用することが好ましい。

【0028】式(I)において、sが0の有機化合物Bの具体例としては、サリチル酸、m-ヒドロキシ安息香酸、p-ヒドロキシ安息香酸、3-ヒドロキシ-4-メチル安息香酸、3-ヒドロキシ-4-メトキシ安息香酸、シリング酸、2, 4-ジヒドロキシ安息香酸、没食子酸、m-ヒドロキシチオ安息香酸、p-ヒドロキシチオ安息香酸等のベンゼン核を有するモノカルボン酸；5-ヒドロキシイソフタル酸、3, 5-ジヒドロキシテレフタル酸等のベンゼン核を有するジカルボン酸；1-

*ル、芳香環を有するアルコール、脂環又は複素環を有するアルコール、多価アルコール、それらのエチレンオキサイド及び/又はプロピレンオキサイド付加物等が挙げられる。これらのアルコール類はそれぞれ炭素数1～18を有する。

【0022】アミン及びそのアルキレンオキサイド付加物としては、直鎖飽和アミン、分岐鎖飽和アミン、直鎖不飽和アミン、分岐鎖不飽和アミン、芳香環を有するアミン、脂環又は複素環を有するアミン、ポリアミン、それらのエチレンオキサイド及び/又はプロピレンオキサイド付加物等が挙げられる。これらのアミン類はそれぞれ炭素数1～18を有する。

【0023】有機化合物Bの中では、溶解選択性の観点から、芳香環にカルボキシル基が直接結合している化合物及び芳香環にカルボキシル基が直鎖状又は分岐鎖状の飽和又は不飽和炭化水素基を介して結合している化合物が好ましい。

【0024】有機化合物Bの分子量は、溶解選択性の観点から、138～500が好ましく、さらに好ましくは20 138～300、特に好ましくは138～200である。

【0025】また、さらなる溶解選択性の観点から、有機化合物Bとして、式(I)：

【0026】

【化3】

30 ヒドロキシ-2-ナフトエ酸、1, 4-ジヒドロキシ-2-ナフトエ酸等のナフタリン核を有するモノカルボン酸；4'-ヒドロキシ-4-ビフェニルカルボン酸等のビフェニルを有するモノカルボン酸等が挙げられる。

【0029】また、式(I)において、sが1の有機化合物Bの具体例としては、2-ヒドロキシフェニル酢酸、3-ヒドロキシフェニル酢酸、(土)-4-ヒドロキシマンデル酸、4-ヒドロキシ-3-メトキシフェニル酢酸、3, 4-ジヒドロキシフェニル酢酸、4-ヒドロキシケイ皮酸、3, 4-ジヒドロキシケイ皮酸等のベンゼン核を有するモノカルボン酸；2, 5-ジヒドロキシ-1, 4-ベンゼンジ酢酸等のベンゼン核を有するジカルボン酸等が挙げられる。

【0030】これらの有機化合物Bの中では、溶解選択性の観点から、式(I)において、 R^1 が炭素数1又は2の直鎖状の飽和又は不飽和炭化水素基、 R^2 が炭素数6～12の環状の骨格からなる不飽和炭化水素基、 R^3 が炭素数1又は2の直鎖状の飽和又は不飽和炭化水素基であることが好ましい。さらには、 R^2 が炭素数6～12の環状の骨格からなる不飽和炭化水素基であり、 R^1 及び R^3 は存在しないことがより好ましい。

【0031】式(I)において、溶解選択性の観点から、pは、0~2の整数であることが好ましく、0又は1がより好ましく、0がさらに好ましい。

【0032】また、溶解選択性の観点から、qは、1又は2がより好ましく、1がさらに好ましい。さらに、溶解選択性の観点から、sは、0がより好ましく、rは、1がより好ましい。特に好ましくは、m-ヒドロキシ安息香酸、p-ヒドロキシ安息香酸および2, 4-ジヒドロキシ安息香酸である。

【0033】現像液中の塩Cは、

- ① 塩基性化合物Aと有機化合物Bとから形成された塩Cを水中に添加する方法、
- ② 塩基性化合物A及び有機化合物Bを水中に添加して塩Cを形成させる方法等の方法で調製できる。

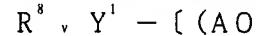
【0034】塩Cの中では、溶解選択性の観点から、塩基性化合物Aの中で好ましいものと、有機化合物Bの中で好ましいものとから形成される塩がより好ましい。

【0035】有機化合物B及び塩Cの2重量%TMAH水溶液100重量部に対する25℃での溶解度は、溶解選択性の観点から、それぞれ0.001重量部以上、好ましくは0.05重量部以上、より好ましくは0.1重量部以上であることが望ましい。また、溶解選択性の観点から、有機化合物BのpKaの25℃での第一解離定数は、0.1~1.0、好ましくは0.5~6であることが望ましい。

【0036】現像液における塩基性化合物Aの含有量と、塩Cを形成している塩基性化合物Aの含有量との和(以下、総含有量Aという)は、レジストの溶解部に対する溶解促進の観点から、0.5重量%以上、好ましくは1重量%以上、より好ましくは1.5重量%以上であることが望ましく、レジストの非溶解部に対する溶解抑制の観点から、20重量%以下、好ましくは10重量%以下、より好ましくは5.5重量%以下であることが望ましい。総含有量Aは、好ましくは0.5~20重量%、より好ましくは1~10重量%、更に好ましくは1.5~5.5重量%である。

【0037】また、現像液における塩基性化合物Aの含有量は、溶解選択性の観点から、0.1~19.5重量%が好ましく、0.5~10重量%がより好ましく、1~5重量%がさらに好ましく、1.5~2.5重量%が特に好ましい。

【0038】現像液における有機化合物Bの含有量と、塩Cを形成している有機化合物Bの含有量との和(以下、総含有量Bという)は、溶解選択性の観点から、0.001~15重量%が好ましく、0.001~10重量%がより好ましく、0.001~4重量%がさ*



[式中、R⁸は水素原子、炭素数1~18のアルキル基、炭素数7~18のアラルキル基、炭素数が2~18のアルケニル基又は炭素数6~18のアリール基、R⁹は

*らに好ましく、0.05~3重量%が特に好ましく、0.05~2重量%が最も好ましい。

【0039】現像液における有機化合物Bの当量と塩Cを形成している有機化合物Bの当量との和(以下、総当量Bという)と、塩基性化合物Aの当量と塩Cを形成している塩基性化合物Aの当量との和(以下、総当量Aという)との比(総当量B/総当量A)は、溶解選択性の観点から0.001~0.80が好ましく、さらに好ましくは0.005~0.60、特に好ましくは0.01~0.50である。

【0040】また、本発明の現像液における総当量Bと塩基性化合物Aの当量との比(総当量B/塩基性化合物Aの当量)は、溶解選択性の観点から、0.001~4が好ましく、さらに好ましくは0.005~1.5、特に好ましくは0.01~1である。

【0041】現像液における塩Cの含有量は、溶解選択性の観点から、0.001~34.5重量%が好ましく、0.01~15重量%がより好ましく、0.05~10重量%がさらに好ましく、0.1~5重量%が特に好ましい。

【0042】現像液中に塩基性化合物A及び塩Cが含有されている場合、現像液における塩基性化合物Aの含有量、塩Cを形成している有機化合物Bの含有量及び塩Cを形成している塩基性化合物Aの含有量は、例えば、ASTM D2073-66に記載の方法により、現像液及び塩基性化合物Aそのものの全アミン価(KOHmg/g)を測定し、JIS K0070(1992)に記載の方法により有機化合物Bそのものの酸価(KOHmg/g)を測定することにより、それぞれ、算出できる。

【0043】また、現像液にアルキレンオキサイド化合物を含有させることにより、現像液の溶解選択性及び現像速度をさらに向上させることができる。アルキレンオキサイド化合物とは、アルコール、フェノール化合物、アミン、カルボン酸等の活性水素を有する化合物にアルキレンオキサイドを付加させた化合物及びその誘導体をいう。

【0044】アルキレンオキサイド化合物に使用されるアルキレンオキサイドとしては、エチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、ブチレンオキサイド等が挙げられ、これらはそれぞれ単独又は併用できる。また、これらは、ランダム又はブロック単位で付加されていてよい。

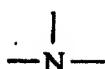
【0045】アルキレンオキサイド化合物の中では、溶解選択性の観点から、式(III)：



は水素原子、炭素子数1~18のアルキル基又は炭素数2~18のアルケニル基、Y¹は-O-基、-COO-基、又は

【0046】

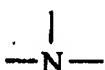
【化4】



【0047】基、Aはエチレン基及び/又はプロピレン基、Y²は存在しないか又は-CO-基、vは1又は2、wは1又は2、xは1~100の整数、Y¹が-O-基又は-COO-基のときvとwとの和が2であり、Y¹が

【0048】

【化5】



【0049】基のときvとwとの和が3である]で表される化合物、多価アルコール又はポリアミンにアルキレンオキサイドを付加させた化合物及びその誘導体が好ましい。

【0050】さらに、溶解選択性の観点から、式(III)において、R⁸は、水素原子、炭素数1~12のアルキル基、炭素数7~12のアラルキル基、炭素数2~12のアルケニル基又は炭素数6~15のアリール基であることが好ましく、水素原子、炭素数1~6のアルキル基、炭素数7~8のアラルキル基、炭素数2~6のアルケニル基又は炭素数6~12のアリール基であることがより好ましく、水素原子、炭素数1~4のアルキル基、炭素数7~8のアラルキル基、炭素数2~4のアルケニル基又は炭素数6~8のアリール基であることがさらに好ましい。

【0051】また、R⁹は水素原子、炭素数1~12のアルキル基、炭素数2~12のアルケニル基であることが好ましく、水素原子、炭素数1~6のアルキル基又は炭素数2~6のアルケニル基であることがより好ましい。また、xは、1~60の整数、好ましくは1~50の整数、より好ましくは1~30の整数、さらに好ましくは1~15の整数、特に好ましくは2~6の整数であることが望ましい。

【0052】多価アルコールにアルキレンオキサイドを付加させた化合物及びその誘導体としては、エチレングリコール、1, 3-プロパンジオール、1, 4-ブタジオール、1, 5-ペンタンジオール、2-ブテン-1, 4-ジオール等の2価アルコール；グリセリン、1, 2, 4-ブタントリオール等の3価アルコール；ペンタエリスリトール等の4価アルコール；アドニトル、アラビトール等の5価アルコール；ソルビトール等の6価アルコール等の多価アルコールにエチレンオキサイド及び/又はプロピレンオキサイドを付加させた化合物、そのアルキルエーテル誘導体、及びそのアルキルエステル誘導体が好ましく、特にプロピレンオキサイドを付加させた化合物が好ましい。エチレングリコール、グリセリン、ペンタエリスリトールにプロピレンオキサイ

ドを付加させた化合物が最も好ましい。

【0053】ポリアミンにアルキレンオキサイドを付加させた化合物及びその誘導体としては、エチレンジアミン、1, 3-ジアミノプロパン、N, N-ジメチル-1, 3-プロパンジアミン等のジアミン；ジエチレントリアミン等のトリアミン；トリエチレンテトラミン等のテトラミン等のポリアミンにエチレンオキサイド及び/又はプロピレンオキサイドを付加させた化合物、そのアルキルエーテル誘導体、及びそのアルキルエステル誘導体が好ましく、特にプロピレンオキサイドを付加させた化合物が好ましい。エチレンジアミンにプロピレンオキサイドを付加させた化合物が最も好ましい。

【0054】多価アルコール又はポリアミンに付加するアルキレンオキサイドの付加モル数は、溶解選択性の観点から、2~100であり、好ましくは2~50、より好ましくは4~35、さらに好ましくは8~25である。

【0055】アルキレンオキサイド化合物の現像液における含有量は、溶解選択性の観点から、0. 001~5重量%、好ましくは0. 0025~3重量%、より好ましくは0. 005~2重量%、さらに好ましくは0. 05~1重量%であることが望ましい。

【0056】本発明の現像液は、ポジ型及びネガ型レジストの露光工程後に行われる現像工程で使用できる。特に、該現像液は、微細なレジストパターンが必要とされる半導体素子又は液晶表示素子の製造工程におけるリソグラフィー工程中の現像工程で使用されると該現像液の効果が発揮されやすくなるので、好ましい。

【0057】本発明の現像液を用いてレジストを現像する際には、例えば、処理すべきウエハ等の基板を、スピナーを用いてパドル法等により1枚ずつ又はディップ法等によりカセット方式で複数枚数をまとめて現像してもよく、またスプレー法等やスピナー等の回転による現像液の流動等の機械的応力を与えて現像を行ってもよい。これらの現像方法の中では、現像液の消費量の低減及び溶解選択性向上の観点から、パドル法によりウエハを1枚ずつ処理する方法が好ましい。また、現像温度は10~60℃が好ましく、15~30℃が特に好ましい。

【0058】本発明のレジスト用現像液を適用する対象となるレジストの種類には、特に限定がない。その例としては、アルカリ可溶性ノボラック樹脂と光分解剤であるナフトキノンジアジド化合物等とを構成成分として含有するポジ型レジスト、アルカリ不溶性の樹脂(p-tert-ブロキシカルボニルオキシスチレン等)と酸発生剤(トリフェニルスルfonyムトリフレート等)等とを構成成分として含有する化学增幅系のポジ型レジスト、アルカリ可溶性のノボラック樹脂と感光剤であるアジド化合物等とを構成成分として含有するネガ型レジスト、アルカリ可溶性のポリビニルフェノール樹脂又はノボラック樹脂と酸反応性架橋剤(メラミン系、シラノール系

酸反応性架橋剤等)と、光酸発生剤等とを構成成分として含有する化学增幅系のネガ型レジスト等が挙げられる。

【0059】本発明のレジスト用現像液を用いれば、レジストの溶解部に対しては溶解性を促進し、非溶解部に対しては、溶解性を抑制する性質、即ち溶解選択性が向上し、解像度の高い精密な微細パターンをより短時間で形成させることができる。

【0060】

【実施例】実施例1～21

現像液の主成分である塩基性化合物Aが例えばTMAHである場合、現像液中にフリーの状態で存在しているTMAHの量により、現像後のレジストの解像度が大きく変化する。ここで、「現像液中のフリーのTMAHの含有量」とは、〔現像液中の全てのTMAHの含有量〕と〔有機化合物Bで中和された現像液中のTMAHの含有量〕との差である。

【0061】したがって、各実施例において現像液中にフリーの状態で存在する塩基性化合物Aの含有量を一定にすることにより、塩基性化合物A以外の成分によるレジストの解像度を相対評価できる。塩基性化合物Aの添加量は、フリーの状態で存在する塩基性化合物Aの量と、有機化合物Bによって中和される塩基性化合物Aの量との合計量とした。

【0062】各実施例では、このようにして設定した量の塩基性化合物Aと、有機化合物Bを混合した後、その混合物に純水を添加し、表1に示す所定濃度の現像液を調製した。

【0063】例えば、現像液中のフリーのTMAHの含有量が2.38重量%、m-ヒドロキシ安息香酸の含有量が0.25重量%の現像液(実施例1)1000gを調製する場合、次のようにして該現像液を調製した。現像液中のフリーのTMAHの含有量2.38重量%とする量のTMAH(23.80g)に、m-ヒドロキシ安息香酸の中和に要する量のTMAH[3.30g(現像液中のフリーのTMAHの含有量として0.33重量%に該当する。)]を追加した量のTMAH(27.10g)を含有する、TMAHが15重量%のTMAH水溶液(180.67g)を用意した。これに0.25重量%分のm-ヒドロキシ安息香酸(2.50g)を添加し、最後に純水を加えて総量を1000gとし、所定濃度の現像液を調製した。

【0064】なお、実施例1～21で用いた有機化合物Bは、2重量%TMAH水溶液100重量部に対する溶解度が25℃で0.005重量部以上であった。また、pKaの第一解離定数が25℃で0.5～6であった。

【0065】得られた現像液のポジ型フォトレジストに対する評価を次のようにして行った。

【0066】ポジ型フォトレジスト(ノボラック樹脂、ジアゾナフトキノン化合物、溶剤)をスピナーを用いて4インチシリコンウエハー上に塗布した。次いで、ホットプレートを用いて、110℃で120秒間プリベークして1.5μmの膜厚を有するフォトレジスト膜を得た。

【0067】このフォトレジスト膜を、縮小投影露光装置(ステッパー)にテストチャートを介して波長365nmの1線スペクトルで露光した。この後、現像液を用いて、23℃で一定の時間パドル現像を行った。現像後のフォトレジスト膜を純水で30秒間リーンした後、窒素気流下で乾燥した。

【0068】得られたシリコンウエハー上のレジストパターンを走査型電子顕微鏡で観察し(25000倍)、露光部のレジスト膜の残渣の有無を評価した。表中、○は残渣が確認されない場合、△は残渣が少し観察された場合、×は残渣が多く観察された場合を示す。なお、表中の現像時間は、露光部のレジスト膜の残渣が○となる最短時間を示す。

【0069】また、エリプソメータを用いて非露光部のレジスト膜の膜厚を測定し、非露光部のレジストの残膜率を算出した。残膜率は、現像前のレジスト膜厚(1.5μm)に対する現像後の非露光部のレジスト膜厚の変化から求めた。それらの結果を表1に示す。

【0070】なお、溶解選択性に優れた現像液は、露光部のレジスト膜の残渣が確認されず良好であり、非露光部のレジスト残膜率が大きいものである。

【0071】比較例1～4

TMAHのみの水溶液(比較例1又は2)及び実施例1と同様にして調製されたレジスト用現像液(比較例3又は4)を用いて、実施例1と同様にレジスト膜の現像を行った。得られた現像液の組成、評価結果等を表1に示す。

【0072】

【表1】

実施例 番号	現像液の組成(重量%)			有機化 合物B /塩基 性化 合物A の当量比 (-)	現像時 間 (秒)	露光部 のレジ スト膜 の残 量	非露光 部のレジ ストの残 量 (%)				
	塩基性化合物A の含有量		有機化 合物B 及 び その含有量								
	全ての TMAH	フリー TMAH									
1	2.71	2.38	m-ヒドロキシ安息香酸	0.25	0.061	13	○ 98.5				
2	2.71	2.38	p-ヒドロキシ安息香酸	0.25	0.061	15	○ 99.0				
3	2.71	2.38	サリチル酸	0.25	0.061	10	○ 97.5				
4	2.71	2.38	チオサリチル酸	0.28	0.061	10	○ 97.5				
5	2.71	2.38	m-ヒドロキシ安息香酸	0.28	0.061	13	○ 98.5				
6	2.71	2.38	p-ヒドロキシ安息香酸	0.31	0.061	13	○ 98.0				
7	2.71	2.38	3-ヒドロキシ-4-メチル安息香酸	0.28	0.061	10	○ 97.0				
8	2.71	2.38	3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシ安息香酸	0.45	0.061	10	○ 97.0				
9	2.71	2.38	3-ヒドロキシ-4-メチル安息香酸	0.30	0.061	10	○ 97.0				
10	2.71	2.38	3,5-ジ-ヒドロキシ安息香酸	0.19	0.041	20	○ 98.5				
11	2.71	2.38	5-ヒドロキシフタリ酸	0.22	0.041	10	○ 97.0				
12	2.71	2.38	1-ヒドロキシ-2-ナフト酸	0.34	0.061	10	○ 97.0				
13	2.71	2.38	1,4-カルボキシ-2-ナフト酸	0.25	0.041	13	○ 98.5				
14	2.71	2.38	4'-ヒドロキシ-4-ピュニルカルボン酸	0.39	0.061	13	○ 98.5				
15	2.71	2.38	3-ヒドロキシフェニル酢酸	0.28	0.061	13	○ 98.0				
16	2.71	2.38	3-(4-ヒドロキシフェニル)プロピオン酸	0.30	0.061	10	○ 97.5				
17	2.71	2.38	(±)-4-ヒドロキシマンデル酸	0.30	0.061	10	○ 97.5				
18	2.71	2.38	3,4-二ヒドロキシフェニル酢酸	0.20	0.041	18	○ 98.0				
19	2.71	2.38	2,5-二ヒドロキシ-1,4-ベンゼン酢酸	0.20	0.030	13	○ 97.0				
20	全ての Na ₂ PO ₄ 1.66	71%-の Na ₂ PO ₄ 1.33	p-ヒドロキシ安息香酸	0.28	0.068	20	○ 97.0				
21	全ての KOH 1.66	71%-の KOH 1.33	p-ヒドロキシ安息香酸	0.41	0.099	18	○ 97.0				
比較例 1	2.38	2.38	-	-	70	○	91.0				
2	2.38	2.38	-	-	40	△	94.0				
3	2.71	2.38	イソアクリル酸*	0.30	0.061	25	○ 95.0				
4	2.71	2.38	7-メトキシ-4-ヒドロキシ-2-ナフト酸	0.34	0.122	35	○ 90.0				

(注) * : 有機化合物Bには該当しない。

【0073】以上の結果から、以下のことがわかった。塩基性化合物Aの水溶液に、有機化合物Bを添加して調製された本発明のレジスト用現像液(実施例1~21)を用いて現像した場合、TMAHのみの現像液(比較例1又は2)及びTMAH水溶液に、分子中にフェノール性水酸基を含有しないカルボン酸又はフェノールを添加して調製されたレジスト用現像液(比較例3又は4)を用いて現像した場合と比較して、非露光部のレジスト膜の膜減りを抑制しつつ、溶解選択性の高いレジストパターンが形成された。また、本発明の現像液を用いると、現像時間を短縮することができた。

【0074】実施例22~37及び比較例5

アルキレンオキサイド化合物を含有するTMAH水溶液(比較例5)と実施例(実施例1、2、10、12、15、18)で調製した現像液にアルキレンオキサイド化合物を添加した本発明のレジスト用現像液について、実

40 施例1と同様にレジスト膜の現像を行った。各現像液の組成及び評価結果を表2に示す。

【0075】なお、表2において、MGはエチレングリコールモノメチルエーテル、BDGはジエチレングリコールモノブチルエーテル、BEDGはジエチレングリコールブチルエーテル、HDGはジエチレングリコールモノヘキシルエーテル、EOPOLはエチレンオキサイド5モルとプロピレンオキサイド5モルとのブロック共重合体のラウリルエーテル、EGEOはポリエチレングリコール(エチレンオキサイド4モル付加物)、P
hDGはジエチレングリコールモノフェニルエーテル、POEHはポリオキシエチレン(エチレンオキサイド6モル付加)ヘキシルエーテルアセテート、POEBはポリオキシエチレン(エチレンオキサイド10モル付加)ブチルアミン、EOPOはエチレンオキサイド-プロピレンオキサイド共重合体(エチレンオキサイド/プロピ

レンオキサイド（モル比）：7／1、平均分子量：約3000、プルロニックタイプ]、PENTAPOはペンタエリスリトールのプロピレンオキサイド17モル付加物、GLYPOはグリセリンのプロピレンオキサイド15モル付加物、EDAPOはエチレンジアミンのプロピ*

* レンオキサイド16モル付加物、POESORTOはポリオキシエチレン（エチレンオキサイド60モル付加物）ソルビトールテトラオレートを示す。

【0076】

【表2】

実施例番号	現像液像液の組成（重量%）			現像時間（秒）	露光部のレジスト膜の残膜量	非露光部のレジスト膜の残膜率（%）
	アルキレンオキサイド化合物及びその含有量	有機化合物B及びその含有量				
22	2.38	MG 0.05	m-ヒドロキシ安息香酸 0.25	10	○	99.5
23	2.38	MG 2.00	m-ヒドロキシ安息香酸 0.25	10	○	98.5
24	2.38	BDG 0.01	p-ヒドロキシ安息香酸 0.25	12	○	99.5
25	2.38	BDG 0.10	p-ヒドロキシ安息香酸 0.25	10	○	99.0
26	2.38	BBDG 0.10	3,5-ジヒドロキシ安息香酸 0.19	15	○	99.0
27	2.38	HDG 0.10	3,4-ジヒドロキシエニル酢酸 0.20	15	○	98.5
28	2.38	EOPOL 0.01	1-ヒドロキシ-2-ナフト酸 0.34	10	○	98.0
29	2.38	EGEO 0.05	m-ヒドロキシ安息香酸 0.25	10	○	99.0
30	2.38	PhDG 0.05	3,5-ジヒドロキシ安息香酸 0.19	15	○	99.0
31	2.38	POEH 0.05	3,4-ジヒドロキシエニル酢酸 0.20	15	○	98.5
32	2.38	POBB 0.05	p-ヒドロキシ安息香酸 0.25	10	○	99.0
33	2.38	EOPO 0.01	3,4-ジヒドロキシエニル酢酸 0.20	15	○	98.5
34	2.38	PENTAPO 0.01	p-ヒドロキシ安息香酸 0.25	8	○	99.5
35	2.38	GLYPO 0.01	p-ヒドロキシ安息香酸 0.25	8	○	99.5
36	2.38	POESORTO 0.01	m-ヒドロキシ安息香酸 0.25	8	○	99.0
37	2.38	EDAPO 0.01	m-ヒドロキシ安息香酸 0.25	8	○	99.0
比較例5	2.38	EOPO 0.05	-	56	○	85.2

【0077】表2に示された結果から、本発明のレジスト用現像液（実施例22～37）を用いて現像した場合、アルキレンオキサイド化合物とTMAHの水溶液（比較例5）を用いて現像した場合と比較して、非露光部のレジスト膜の膜減りを抑制しつつ、溶解選択性の高いレジストパターンが形成されることがわかる。また、本発明の現像液を用いると現像時間を短縮できることが

わかる。

【0078】

【発明の効果】本発明のレジスト用現像液は、従来の現像液と比較して、レジストの溶解部に対しては溶解性を促進し、非溶解部に対しては溶解性を抑制する溶解選択性に優れ、現像時間を短縮できるという効果を奏する。